

고종횡비 탄소 마이크로니들 어레이의 제조 및 생체응용을 위한 소수성 표면의 제어

이정아* · 이석우** · 이승섭** · 박세일* · 이광철*†

* 한국표준과학연구원 나노양자연구단, ** 한국과학기술원 기계공학과

Fabrication of Carbon Microneedle Arrays with High Aspect Ratios and The Control of Hydrophobicity of These Arrays for Bio-Applications

Jung A Lee*, Seok Woo Lee**, Se Il Park*, Seung Seob Lee** and Kwang-Cheol Lee*†

* Center for Nano- and Quantum Science, Korea Institute of Standards and Science,

** Dept. of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology.

(Received December 14, 2009 ; Revised July 30, 2010 ; Accepted August 6, 2010)

Key Words : Carbon Nanotip(탄소 나노팁), HAR Carbon Microneedle(고종횡비 탄소 마이크로니들), MEMS(멤스), Hydrophobicity Control(소수성 제어)

초록: 본 논문에서는 뒷면 노광법과 감광제의 열분해법을 이용하여 다양한 형상을 가지는 탄소 마이크로니들의 제조방법과 제조된 마이크로니들을 사용하여 소수성 표면제어에 대한 연구를 수행하였다. SU-8 이 도포된 표면마스크 뒷면으로부터 자외선을 조사하여 다양한 지름, 간격, 그리고 높이를 가지는 폴리머 마이크로니들을 제조하였다. 이 니들은 이후 열처리공정을 통해서 수축, 열변형 등의 형상변화를 거치면서 10 이상의 높은 종횡비와 나노사이즈의 뾰족한 팁을 가지는 탄소 재질의 마이크로니들로 변하게 된다. 탄소 마이크로니들을 가지는 석영기판은 친수성 표면을 가지고 있기 때문에 표면에너지가 낮은 물질을 처리하여 소수성 정도를 제어하였다. HMDS 처리는 SU-8 니들보다는 탄소 니들의 경우에 표면의 소수성 조절에 효과가 있음을 접촉각의 측정과 XPS 측정결과로부터 확인할 수 있었다. 본 논문에서 제시하는 탄소 마이크로니들의 제조기술과 표면처리기술은 세포분석 및 바이오분야 그리고 자기세정분야 등에서 유용하게 사용될 수 있다.

Abstract: This paper reports the fabrication of geometry-controlled carbon microneedles by a backside exposure method and pyrolysis. The SU-8 microneedles are a polymer precursor in a carbonization process, which geometries such as base diameter, spacing, and aspect ratio can be controlled in a photolithography step. Using this fabrication method, highly reproducible carbon microneedles, which have high aspect ratios of more than 10 and very sharp nanotips, can be realized. The quartz surface with carbon microneedles becomes very hydrophilic and its wettability is adjusted by carrying out the silane treatment. In the carbon microneedle array (3 μm × 3 μm), the contact angle is extremely enhanced (~180°); this will be advantageous in developing low-drag microfluidics and labs-on-a-chip as well as in other bio-applications.

1. 서론

생물들은 그들이 속한 환경에서 생존하기 위해 오랜 세월을 거치면서 그 환경에 적합한 형태로 진화되어 왔다. 특히 나미브 사막(Namib desert)에 사는 딱정벌레가 물이 없는 더운 지역에서 살 수 있고 연잎(Lotus leaves)이 더러운 물 속에서 항상

깨끗한 표면을 유지할 수 있는 것은 그들 표면 위 마이크로 및 나노구조와 고유의 표면 에너지 때문인 것으로 알려지면서 이들의 구조를 모사하거나 그 원리를 구명하려는 연구들이 활발히 진행되고 있다.^(1~3) 표면의 거칠기를 증가시키고 표면에너지를 줄이기 위해서 다양한 표면 위에 마이크로 혹은 나노구조물을 제조하거나 화학물질을 처리하는 방법들이 사용되었다.^(4~7) A. Winkleman 등은 건식 식각(Reactive ion etching)을 이용해 나노 팁을 가지는 실리콘 어레이를 제조한 후 표면처리(Silanization)를 하였고, B. Cortese 등은 PDMS

† Corresponding Author, klee@kriss.re.kr
© 2010 The Korean Society of Mechanical Engineers

(Poly-dimethylsiloxane) 마이크로 구조물 위에 플라즈마 에칭에 의해 나노돌기를 제조하여 초소수성 표면을 구현하였다. 특히 기존의 리소그래피 기술을 이용하여 실리콘 혹은 폴리머 나들들은 소수성 표면을 위해 다양한 형상으로 제조되었다. 그들은 마이크로 유체 내에서 항력을 최소화시키거나 마이크로 칩 내에서 특정 위치에 액적(Water drop)을 이송시키는 데 탁월한 역할을 수행할 수 있으나, 세포를 관찰하기 위해 투명한 기관 위에 제조하거나 세포조직을 탐침하거나 전기적 자극을 주기 위한 전도성 팁으로는 활용되기 어려운 단점을 가진다.^(4,8)

열분해탄소는 감광제 혹은 고분자막을 도포한 후 비활성 기체분위기에서 열처리하면 얻을 수 있다. 이러한 열분해탄소는 반도체공정을 이용하여 제조되므로 나노구조 및 3 차원 형상의 제어 및 제조가 가능하며 열처리 온도에 따른 전기적, 기계적 특성을 조절할 수 있어서 다양한 분야로의 응용연구가 활발히 진행되고 있다.^(9~11) 여기서, 우리는 일반적인 리소그래피 방법과는 달리 투명한 기관의 뒷면으로부터 자외선을 조사하여 감광제 지지부가 윗면에 비하여 얇으며 끝부분이 나노미터 크기를 갖는 고종횡비 감광제 구조를 제조하고 이후 열처리함으로써 고종횡비의 탄소 마이크로니들 어레이를 제조하였다. 또한 그들 표면에 화학물질을 처리하여 소수성 표면을 제어하였고, 적절한 크기와 간격을 가지는 탄소 마이크로니들의 경우 물에 전혀 젖지 않는 초소수성 표면(Highly water-repellent surface)도 얻을 수 있었다.

2. 본 론

2.1 뒷면 노광을 이용한 폴리머 니들의 제조

Fig. 1A 는 두꺼운 감광제를 이용하여 고종횡비의 폴리머 니들을 제조하는 방법을 나타낸다. 먼저 투명한 석영기관 위에 100 nm 두께의 크롬층을 형성하고 AZ5214 를 이용한 사진식각공정을 이용하여 다양한 지름을 가지는 원형 패턴의 마스크를 제조하였다. 이 때 형성된 금속 마스크는 이후 리소그래피 공정에서 표면 마스크로 사용된다. 금속을 패터닝하여 표면마스크를 제조한 이후 두꺼운 감광제를 1000 rpm 에서 회전도포하였다. 감광제로서는 다층 구조물이나 높은 종횡비(Aspect ratio) 구조물을 제조할 수 있는 음성감광제인 SU-8 을 사용하였다. SU-8 의 두께는 제조되는 미세구조의 두께보다 높게 도포하여 자외선 흡수 및 현상작용에

의하여 감광제 미세구조의 높이가 결정되도록 하였다. 표면마스크 뒷면으로부터 자외선을 조사하여 노광을 실시하였다. 조사되는 자외선은 감광제의 표면부터 흡수되며 노광 후 베이킹 공정을 통하여 기관 부분이 넓어지게 된다. 제조되는 감광제 미세구조의 밑면이 넓어지므로 두꺼운 감광제 미세구조와 기관 사이의 접합력이 향상되는 장점을 가진다. 반면 미세구조의 끝단은 현상액에 오래 노출되며 흡수된 자외선 도즈량이 작아서 미세한 나노구조를 형성할 수 있는 특징을 가진다. 마지막으로 현상된 미세구조를 세척한 후 CR-7 크롬 식각용액을 이용하여 표면마스크인 크롬을 모두 제거하고 나면 투명한 석영기관 위에 고종횡비의 SU-8 마이크로니들이 제조된다. 크롬 aperture 의 지름이 1 μm 와 3 μm 이고 표면 도즈량은 54.6 mJ/cm^2 에서 제조된 마이크로니들 이미지를 Fig. 1B 에 나타내었다.

동일 도즈량에서 aperture 지름을 1 μm 와 3 μm 으로 제조된 마이크로 니들의 높이는 각각 2.4 μm 와 35.6 μm 이며 10 이상의 높은 종횡비를 가지고 있다. 또한 각각의 니들은 316 nm 와 697 nm 의 매우 뾰족한 팁을 가지는 것을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 제시한 방법은 기존의 자외선 식각공정을 기반으로 하기 때문에 aperture 의 지름과 간격, 도즈량을 변화시켜서 다양한 폴리머 마이크로니들 어레이를 제조할 수 있는 장점을 가진다.

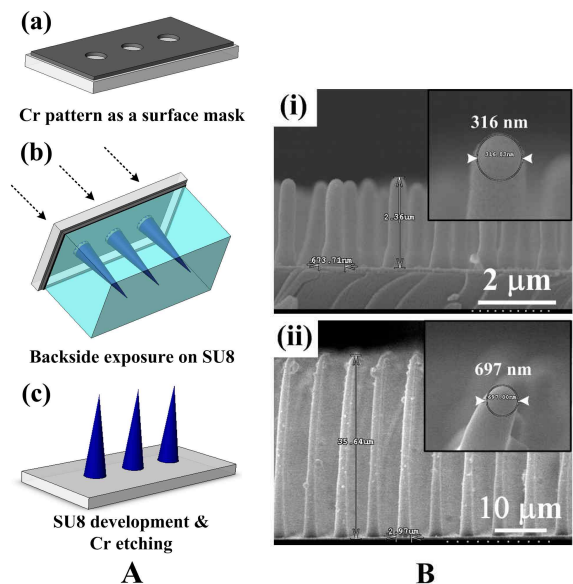


Fig. 1 A. Fabrication processes of high aspect ratio SU-8 microneedles using a backside exposure method and B. SEM photomicrographs of the fabricated SU-8 microneedles with 1 μm and 3 μm Cr apertures

2.2 고종횡비 탄소 마이크로니들의 제조

뒷면 노광공정을 이용하여 제조한 SU-8 니들은 비활성 기체분위기에서 열처리하여 탄소 니들을 제조할 수 있다. 열처리 공정은 700 °C 에서 30 분간 질소분위기에서 이루어졌으며 SU-8 니들은 수축, 열 변형 등 형상 변화가 수반되며 탄소구조물로 변하게 된다.

Fig. 2 에서 700 °C 에서 제조된 탄소 마이크로니들을 열처리 전 SU-8 니들과 비교하여 나타내었다. 크롬 aperture 가 6 μm 인 마스크를 사용하였으며 표면도즈는 54.6 mJ/cm² 에서 제조되었다. 열처리 후 전체적으로 수축이 일어나며 두께가 감소하였다. 초기 96 μm 높이를 가지는 SU-8 니들은 열처리 후 44.6 μm 의 높이를 가지는 탄소 니들로 수축하였으며 6 μm 의 지름은 3.7 μm 로, 팁 지름은 653 nm 에서 99 nm 로 줄어드는 것을 알 수 있었다. 열처리 후 니들은 TEM(Transmission electron microscope) 그리드 위에 올려 놓고 EDAX(Energy dispersive spectrometer)를 이용해 성분 분석을 하였다. Fig. 2(c)로부터, Cu 는 TEM 그리드 그리고 C 는 니들의 성분 물질임을 알 수 있었다. 고종횡비의 매우 뾰족한 탄소 재질의 마이크로니들은 세포에 전기적 자극이나 특성을 측정할 수 있는 전도성 팁으로 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

2.3 소수성 표면의 제어

기판 표면의 소수성은 표면거칠기와 표면에너지에 의해 결정되며, 본 논문에서는 표면에너지가 낮은 물질의 표면처리와 탄소 마이크로니들을 이용한 기판 표면거칠기를 변화시켜서 소수성 정도를 제어하고자 한다. 사용된 화학물질은 HMDS (Hexa-methyldisilazane)이다. HMDS 의 경우, 일반적으로 실리콘 기판 표면에 존재하는 수산화기와 반응을 하면 암모니아(NH₃)가 생성되고 기판의 표면은 TMS (Trimethoxysilane, Si-OSi(CH₃)₃)가 생성되어 소수성을 띄게 된다. 서로 다른 표면들(석영, 탄소, SU-8)위에서 HMDS 의 효과를 알아보기 위해 석영기판, SU-8 필름, 그리고 700 °C 에서 30 분간 열처리하여 제조된 탄소필름을 각각 HMDS 용액에 담근 후 상온에서 자연건조하였다.

Fig. 3(a)에 서로 다른 표면들 위에 HMDS 를 처리한 후 접촉각(contact angle, CA)의 변화를 나타내었다. 접촉각은 3 μl DI(Deionized water)를 사용하여 동일 기판표면 위 서로 다른 네 곳에서 각각 측정하여 나타내었다. 석영기판 표면과 탄소필름은 표면처리에 의해 접촉각이 증가되었지만, SU-8 필름의 경우는 거의 변하지 않았다. Fig. 3 에서 보

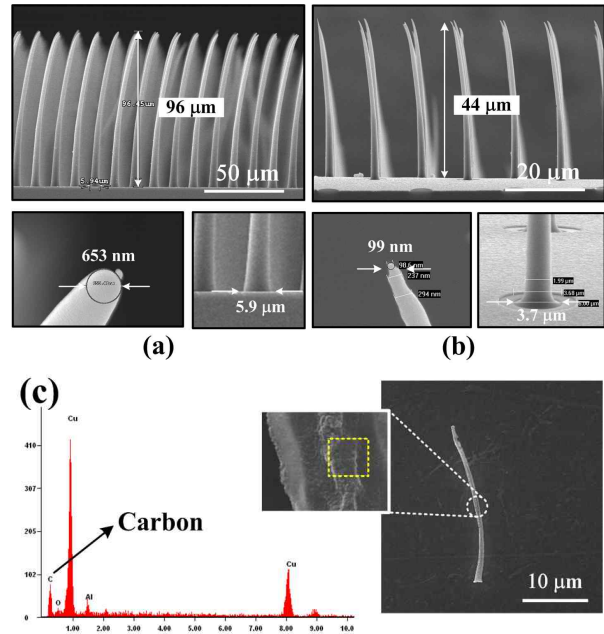


Fig. 2 SEM images of the fabricated (b) carbon microneedles compared to (a) initial SU-8 microneedles and (c) EDX result from the yellow box in the SEM photomicrograph of a carbon microneedle on a TEM grid with Cu

듯이, 탄소필름의 경우는 HMDS 처리에 따라 접촉각이 53° 에서 93°로 증가하였고 탄소필름의 표면에 101.57 eV 의 결합에너지를 가지는 Si_{2p} 가 생성되었음을 알 수 있었다. 이는 HMDS 처리에 따라 탄소필름 표면에 Si-OSi(CH₃)₃ 대신에 C-OSi(CH₃)₃ 가 생성되어 원래의 표면보다 더 소수성을 띄는 것으로 생각된다.⁽¹²⁾ 위 결과들로부터, HMDS 처리는 탄소표면을 소수성으로 변화시키는 데 적절한 처리임을 알 수 있었다.

표면처리를 하지 않은 탄소 마이크로니들 어레이를 가지고 있는 석영기판은 어레이를 가지고 있지 않은 기판 (30°)과 달리 접촉각을 측정할 수 없을 정도로 표면이 완전히 젖어 버렸다(CA < 10°). 탄소 마이크로니들 어레이는 친수성인 석영기판 표면을 더 친수성 표면으로 변하게 하였음을 알 수 있었다. HMDS 처리에 따라 SU-8 과 탄소 마이크로니들 어레이를 가지는 석영기판의 접촉각의 변화를 Fig. 4(a)에 나타내었다.

마이크로니들 어레이는 aperture 가 3 μm 이고 60 mJ/cm² 도즈량으로 제조되었고 니들간 간격은 3 μm, 6 μm, 그리고 9 μm 로 각각 달리하였다. 표면처리에 의해 접촉각이 증가된 석영기판은 SU-8 과 탄소 마이크로니들 어레이의 존재로 인해 초기 표면의 접촉각보다 증가하였고 니들간 간격이 좁을

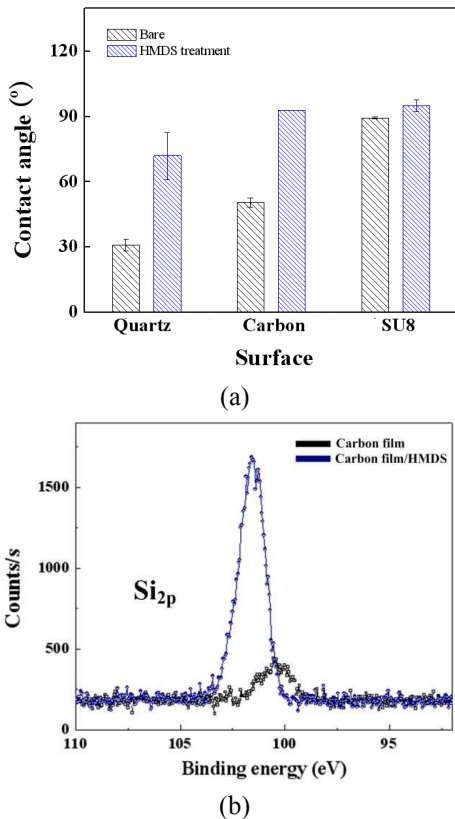


Fig. 3 (a) Contact angle changes of various surfaces after HMDS-treated carbon film and (b) XPS spectrum of HMDS-treated carbon film compared to initial carbon film. The carbon film is from SU-8 film pyrolyzed at 700 °C

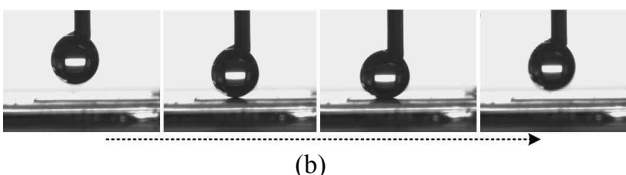
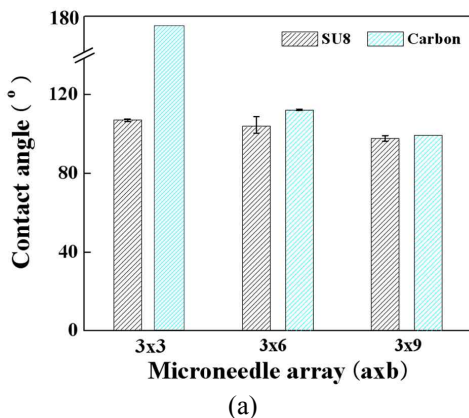


Fig. 4 (a) Contact angles of microneedle arrays in SU-8 and carbon fabricated with 3 μm Cr apertures and different spacing and (b) photographs of a water droplet on the carbon microneedle array (3 μm x 3 μm) after HMDS treatment. The spacing between the microneedles varies from 3 μm to 9 μm

수록 그 값이 증가하였다. 특히, 가장 좁은 간격을 가지는 탄소 마이크로니들 어레이(3 μm x 3 μm)가 표면에 존재할 때 물이 전혀 젖지 않는 초소수성 특성을 보였다(CA~180°). 탄소 마이크로니들 어레이가 존재하는 표면이 물에 젖지 않는 모습을 Fig. 4(b)에 연속 이미지로 나타내었다. 이는 탄소 마이크로니들 어레이 사이에 많은 양의 공기를 가두어서 물방울이 기관표면과 접촉하지 않게 하기 때문인 것으로 생각된다. 적절한 형상과 간격을 가지는 니들 어레이가 표면에 형성될 경우 원하는 소수성 혹은 초소수성을 가지는 표면을 제조할 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 다양한 크기와 간격을 가지는 탄소 마이크로니들 어레이를 제조하고 표면처리를 통해 소수성 혹은 초소수성의 표면을 구현하였다. 탄소 마이크로니들은 기존의 리소그래피 공정과 열처리공정을 통하여 제조할 수 있다. SU-8 마이크로니들의 형상은 이론적으로 미리 예측가능하며, 이 폴리머 니들은 열처리를 통한 부피수축으로 인해 나노크기의 탄소팁을 얻을 수 있었다. HMDS가 처리된 석영기관과 탄소필름은 접촉각이 증가되었고 SU-8 필름의 경우는 거의 변하지 않았다. 이 결과로부터 HMDS는 탄소표면에도 소수성인 TMS가 생성되었음을 알 수 있었다. 표면처리된 석영기관은 적절한 형상과 간격을 가지는 탄소 마이크로니들 어레이로 인해 소수성 혹은 초소수성 표면을 형성하였다.

기관 표면의 소수성을 조절할 수 있는 표면처리 기술과 다양한 형상 제어가 가능한 탄소 마이크로니들의 잘 정립된 제조기술은 마이크로 채널 내 항력감소, 자기세정 분야, 그리고 세포분석 및 바이오 분야에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 (2009-0083230)과 Brain Korea 21의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Gao, X. and Jiang, L., 2004, "Water-Repellent Legs of Water Striders," *Nature*, Vol. 432, No. 4, p. 36.
- (2) Cheng, Y. T., Rodak, D. E., Wong, C. A. and Hayden, C. A., 2006, "Effects of Micro- and Nano-Structures

- on the Self-Cleaning Behaviour of Lotus Leaves,” *Nanotechnology*, Vol. 17, pp. 1359~1362.
- (3) Zhai, L., Berg, M. C., Cebeci, F. Cü., Kim, Y., Milwid, J. M., Rubner, M. F. and Cohen, R. E., 2006, “Patterned Superhydrophobic Surfaces: Toward a Synthetic Mimic of the Namib Desert Beetle,” *Nano Lett.*, Vol. 6, pp. 1213~1217.
- (4) Winkleman, A., Gotesman, G., Yoffe, A. and Naaman, R., 2008, “Immobilizing a Drop of Water: Fabricating Highly Hydrophobic Surfaces that Pin Water Droplets,” *Nano Lett.*, Vol. 8, pp. 1241~1245.
- (5) Cortese, B., D’Amone, S., Manca, M., Viola, I., Cingolani, R. and Gigli, G., 2008, “Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces,” *Langmuir*, Vol. 24, pp. 2712~2718.
- (6) Nakanishi, T., Michinobu, T., Yoshida, K., Shirahata, N., Ariga, K., Möhwald, H. and Kurth, D.G., 2008, “Nanocarbon Superhydrophobic Surfaces Created from Fullerene-Based Hierarchical Supramolecular Assemblies,” *Adv. Mater.*, Vol. 20, pp. 443~446.
- (7) Li, G., Chen, T., Yan, B., Ma, Y., Zhang, Z., Yu, T., Shen, Z., Chen, H. and Wu, T., 2008, “Tunable Wettability in surface-modified ZnO-based Hierarchical Nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, pp. 173104(1~3).
- (8) Mertsch, O., Schondelmaier, D., Rudolph, I., Kutz, O., Walter, A., Schleunitz, A., Kouba, J., Waberski, C. and Loechel, B., 2008, “Generation and Characterization of Super-Hydrophobic Micro- and Nano-Structured Surfaces,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 15, pp. 1967~1967.
- (9) Konishi, S., Liger, M., Harder, T.A. and Tai, Y.C., 2004, “Parylene-Pyrolyzed Carbon for MEMS Applications,” *MEMS' 04 Conference*, pp. 161~164.
- (10) Lee, J. A., Lee, S. W., Lee, K.-C., Park, S. I. and Lee, S. S., 2008, “Fabrication and Characterization of Freestanding 3D Carbon Microstructures Using Multi-Exposure and Resist Pyrolysis,” *J. Micromech. Microeng.* Vol. 18, pp. 035012.
- (11) Lee, J. A., Hwang, S. P., Kwak, J. H., Park, S. I., Lee, S. S. and Lee, K.-C., 2008, “An Electrochemical Impedance Biosensor with Aptamer-Modified Pyrolyzed Carbon Electrode for Label-Free Protein Detection,” *Sensors and Actuators B*, Vol. 129, pp. 372~379.
- (12) Izumi, A. and Oda, K., 2006, “Deposition of SiCN Films Using Organic Liquid Materials by HWCVD Method,” *Thin Solid Films*, Vol. 501, pp. 195~197.